

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-279612

(43) 公開日 平成4年(1992)10月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 214/18	MKK	7602-4 J		
214/24	MKN	7602-4 J		
214/26	MKQ	7602-4 J		
214/28	MKR	7602-4 J		
216/14	MKY	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-151562	(71) 出願人	000002853 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番12号 梅田センタービル
(22) 出願日	平成 3 年(1991) 6 月24日	(72) 発明者	毛利 晴彦 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
(31) 優先権主張番号	特願平2-172906	(72) 発明者	清水 義喜 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
(32) 優先日	平 2 (1990) 6 月29日	(74) 代理人	弁理士 朝口奈 宗太 (外 1 名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体およびそれを用いた硬化用組成物

(57) 【要約】

いる。

【目的】 化学的に硬化しうる含フッ素共重合体およびそれを用いる硬化用組成物を提供する。

【構成】 フルオロオレフィン構造単位(1) 20~60モル%、 β -メチル置換 α -オレフィン構造単位(2) 5~45モル%、化学的硬化反応性基を有する単量体に基づく構造単位(3) 1~45モル%、エステル基を側鎖に有する単量体に基づく構造単位(4) 1~45モル%およびこれらと共重合可能な単量体に基づく構造単位(5) 0~45モル%、さらに要すればカルボキシル基を有する単量体に基づく構造単位(6) 0.1~15モル%からなる含フッ素共重合体。この共重合体単独あるいはアクリル系重合体との混合物を含む硬化用組成物。

【効果】 溶剤溶解性、硬化剤や添加剤、他の重合体などとの相溶性、顔料分散性、硬化反応性、水への分散性、保存安定性、塗膜形成能、塗装性に優れ、該共重合体を与える塗膜は高度の耐候性を有し、かつ耐汚染性、耐熱黄変性、耐脱塩素性、光学的性質、基材との密着性、機械的性質、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤(ガソリン)性、耐水性、仕上がり外観などの塗膜性能に優れて

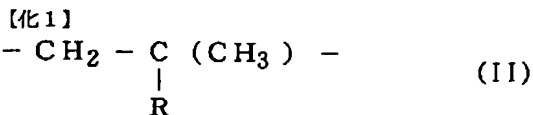
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) 式(I) :



(式中、Xはフッ素原子、塩素原子、水素原子またはトリフルオロメチル基である) で表わされるフルオロオレフィン構造単位(1)、

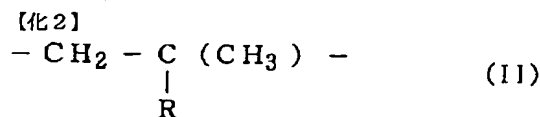
(2) 式(II) :



(式中、Rは炭素数1~8のアルキル基である) で表わされるβ-メチル置換α-オレフィン構造単位(2)、
(3) 化学的硬化反応性基を有する単量体に基づく構造単位(3)、
(4) エステル基を側鎖に有する単量体に基づく構造単位(4)、
および(5) 他の共重合可能な単量体に基づく構造単位(5)からなり、構造単位(1)が20~60モル%、構造単位(2)が5~45モル%、構造単位(3)が1~45モル%、構造単位(4)が1~45モル%および構造単位(5)が0~45モル%(ただし、構造単位(1)+(2)が40~90モル%である) 含まれてなる数平均分子量1000~50000の含フッ素共重合体。

【請求項2】 (1) テトラフルオロエチレンに基づく構造単位(1a)、

(2) 式(II) :



(式中、Rは炭素数1~8のアルキル基である) で表わされるβ-メチル置換α-オレフィン構造単位(2)、
(3) 化学的硬化反応性基を有する単量体に基づく構造単位(3)、
(4) エステル基を側鎖に有する単量体に基づく構造単位(4)、
(5) 他の共重合可能な単量体に基づく構造単位(5)、
および(6) カルボキシル基を有する単量体に基づく構造単位(6)からなり、構造単位(1a)が30~60モル%、構造単位(2)が5~45モル%、構造単位(3)が1~45モル%、構造単位(4)が1~45モル%、構造単位(5)が0~45モル%および構造単位(6)が0.1~15モル%(ただし、(1)+(2)が40~90モル%である) 含まれてなる数平均分子量1000~500000の含フッ素共重合体。

【請求項3】 請求項1または2記載の含フッ素共重合体とアクリル系重合体とからなる硬化用共重合体混合物。

【請求項4】 請求項1もしくは2記載の共重合体または請求項3記載の共重合体混合物が水性分散液の形である硬化用組成物。

【請求項5】 請求項1もしくは2記載の共重合体または請求項3記載の共重合体混合物が粉体の形である硬化用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化学的に硬化しうる含フッ素共重合体およびそれを用いる硬化用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般にフルオロオレフィンとエチレンとの共重合体は耐候性、耐熱性、耐薬品性などに優れており、種々の用途に用いられている。しかし、この共重合体は通常有機溶剤への溶解性に乏しく、また溶解するばあいでも溶剤の種類や条件に大きな制限がある。さらに、この共重合体は高い結晶性を有しており、そのため光沢や透明性などの光学的性質に問題がある。そこで、エチレンに代えてイソブチレンを用い、他の共重合可能な単量体と組合せることにより、通常有機溶剤への溶解性に富みかつ耐候性にも優れた共重合体をえている(特公昭43-16152号公報)。しかし、この共重合体を溶解しうる溶剤の範囲がいまだ充分でなく、また、反応性基をもたないため、化学反応に基づく硬化ができないなどの点に問題がある。

【0003】 また近年、高温での焼付けを必要としない常温硬化型フッ素樹脂塗料の研究が行なわれてきている。たとえば、特公昭60-21686号公報には、フルオロエチレンとビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテルを重合してえられる含フッ素共重合体が耐候性を有する常温硬化型の塗料に有用であることが記載されている。しかし、この共重合体は種々のビニルエーテルをモノマー単位で合計50モル%前後も含んでいるため、高度の耐候性に問題がある。さらに、塗膜の耐汚染性に欠けるという問題も有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このように従来の含フッ素共重合体には一長一短があり、そこで、汎用溶剤を用いる硬化型フッ素樹脂塗料に使用でき、高度の耐候性を有し耐汚染性や、耐熱黄変性、光学的性質などの諸性質に優れた塗膜を与える重合体をうるべく本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、フルオロオレフィン、β-メチル置換α-オレフィン、化学的硬化反応性基を有する単量体、およびエステル基を側鎖に有する単量体、要すればカルボキシル基を有する単量体や他の共重合可能な単量体を重合してなる含フッ素共重合体とその目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、

(1) 式(I) :



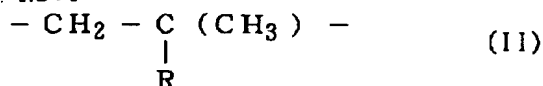
(式中、Xはフッ素原子、塩素原子、水素原子またはトリフルオロメチル基である) で表わされるフルオロオレフィン構造単位(1)、

(2) 式(II) :

3

【0006】

【化3】



【0007】(式中、Rは炭素数1～8のアルキル基である)で表わされるβ-メチル置換α-オレフィン構造単位(2)、(3)化学的硬化反応性基を有する単量体に基づく構造単位(3)、(4)エステル基を側鎖に有する単量体に基づく構造単位(4)、および(5)他の共重合可能な単量体に基づく構造単位(5)を特定割合で含む含フッ素共重合体、また、構造単位(1)がテトラフルオロエチレンに基づく構造単位(1a)であるときカルボキシル基を有する単量体に基づく構造単位をさらに含有する含フッ素共重合体、およびこれらの共重合体を含む硬化用組成物に関する。

【0008】

【実施例】かかる特定の構造単位からなる本発明の含フッ素共重合体は、溶剤溶解性、硬化剤や添加剤、他の重合体などとの相溶性、顔料分散性、硬化反応性、水への分散性、保存安定性、塗膜形成能、塗装性に優れ、該共重合体が与える塗膜は高度の耐候性を有し、かつ耐汚染性、耐熱黄変性、耐脱塩素性、光学的性質、基材との密着性、機械的性質、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤(ガソリン)性、耐水性、仕上がり外観などの塗膜性能に優れている。

【0009】本発明の含フッ素共重合体における構造単位(1)を与える単量体は、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンである。構造単位(1)の含有量は20～60%（モル%、以下同様）である。20%未満のばあいには耐候性、耐汚染性に劣り、60%を超えるばあいには溶媒への溶解性に劣る。

【0010】構造単位(2)を与える単量体はイソブチレン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセンなどであり、その含有割合は5～45%である。5%未満のばあいには耐候性が劣り、45%を超えるばあいには共重合体の合成が困難となる。なお、構造単位(2)にエチレンを用いると共重合体の溶媒への溶解性

4

が低下し、また塩化ビニルを用いると共重合体の耐熱黄変性と、その共重合体を含む溶液の貯蔵安定性が著しく低下する。

【0011】また、構造単位(1)と(2)の合計量は、40～90%でなければならない。40%未満のばあいには耐候性、耐汚染性、耐熱黄変性、耐薬品性に劣り、90%を超えるばあいには光学的性質や溶解性に劣る。好ましい範囲は50～85%である。

【0012】構造単位(3)は、水酸基やエポキシ基、シリル基などの化学的硬化反応性基を有する単量体に基づくものである。そうした単量体としては、たとえば式(IIIa)：



(式中、R¹は-OR²または-CH₂OR²(ただし、R²は水酸基を有するアルキル基である))で表わされるヒドロキシアルキルビニルエーテルやヒドロキシアルキルアリルエーテルがあげられる。R²としては、たとえば炭素数1～8の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基に1～3個、好ましくは1個の水酸基が結合したものである。これらの例としては、たとえば2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシ-2-メチルブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどがあげられる。

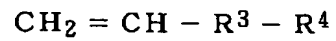
【0013】そのほか、構造単位(3)を与える単量体としては、たとえば特開平2-232250号公報、特開平2-232251号公報に記載されているエポキシ基含有ビニル単量体、あるいは特開昭61-141713号公報などに記載されているシリル基含有ビニル単量体があげられる。

【0014】エポキシ基含有ビニル単量体としては、たとえば式(IIIb)：

【0015】

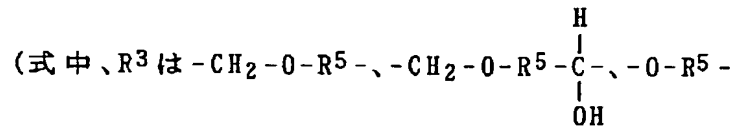
【化4】

5

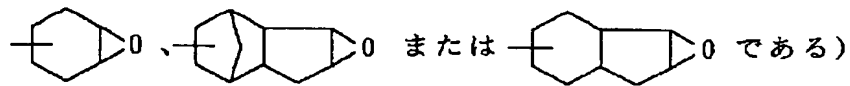
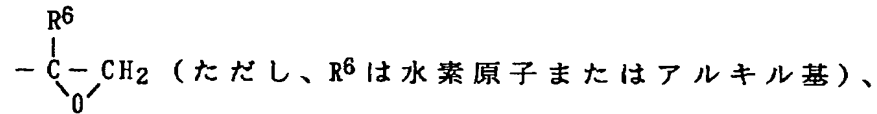


(I11b)

6

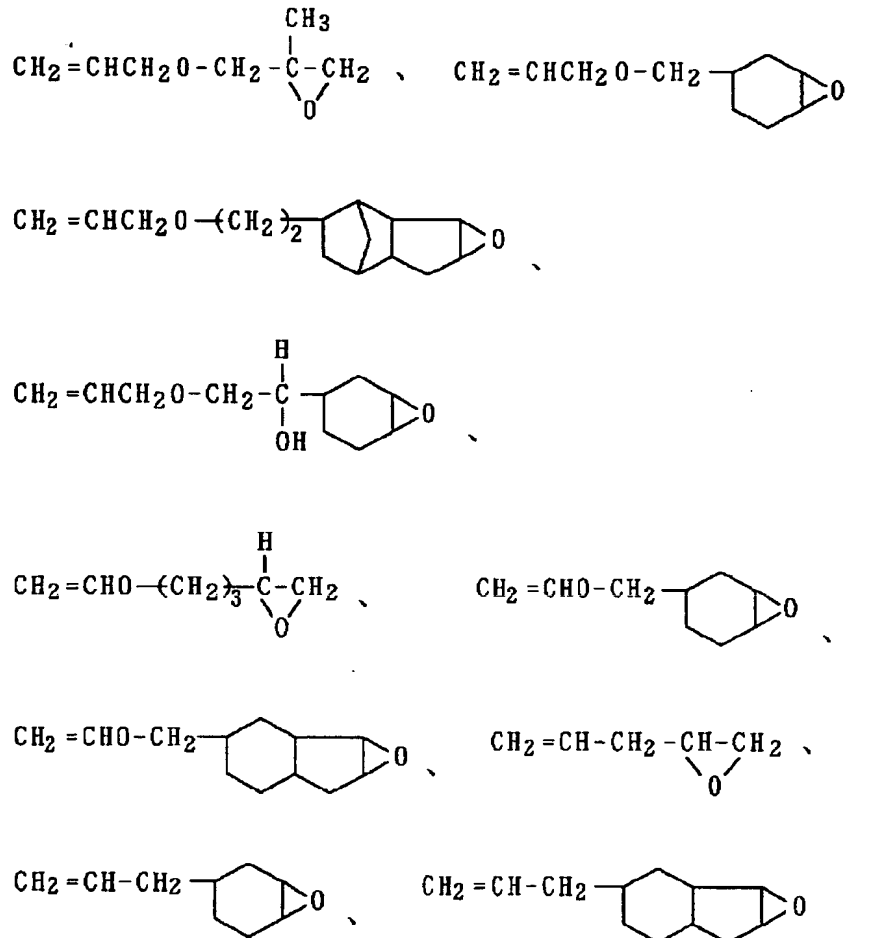


または $-\text{R}^5-$ (ただし、 R^5 はアルキレン基)、 R^4 は



【0016】で表わされるエポキシビニルまたはエポキシ
 ビニルエーテルがあげられる。これらの例としては、
 たとえば

【0017】
 【化5】



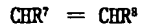
【0018】などがあげられる。

【0019】シリル基含有ビニル単量体の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリエトキシシリルエチルビニルエーテル、トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、メチルジメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル、トリエトキシシリルプロピルビニルエーテル、ビニルトリイソプロペニルオキシシラン、ビニルメチルジイソプロペニルオキシシラン、トリイソプロペニルオキシシリルエチルビニルエーテル、トリイソプロペニルオキシシリルプロピルビニルエーテル、トリイソプロペニルオキシシリルプロピルビニルエーテル、ビニルトリス(ジメチルイミノオキシ)シラン、ビニルトリス(メチルエチルイミノオキシ)シラン、ビニルメチルビス(ジメチルイミノオキシ)シラン、ビニルジメチル(ジメチルイミノオキシ)シラン、トリス

(ジメチルイミノオキシ)シリルエチルビニルエーテル、メチルビス(ジメチルイミノオキシ)シリルエチルビニルエーテル、トリス(ジメチルイミノオキシ)シリルプロピルビニルエーテル、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリス(ジメチルイミノオキシ)シラン、アリルトリメトキシシランなどがあげられる。

【0020】構造単位(3)の含有割合は1~45%、好ましくは1~30%、特に好ましくは5~15%であり、1%未満では硬化性が不充分であり、45%を超えるばあいにはゲル化が生じやすく、保存安定性に劣り、またえられる塗膜がもろくなる。

【0021】構造単位(4)を与えるエステル基を側鎖に有する単量体としては、たとえば式(IV)：



(IV)

(式中、 R^7 は水素原子または $-\text{COOR}^9$ 、 R^8 は $-\text{COOR}^9$ または $-\text{OCOR}^9$ (ただし、 R^9 はアルキル基、シクロアルキル基、フルオロアルキル基、アラルキル基またはアルキル基で置換されていてもよいフェニル基) であり、 R^9 が $-\text{OCOR}^9$ のとき R^7 は水素原子である) で表わされる単量体があげられる。この単量体の好ましいものとしては、式(IVa)：



で表わされるカルボン酸ビニル、式(IVb)：



で表わされるマレイン酸またはフマル酸のジエステルがあげられる。 R^9 としては、炭素数1~10のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数1~10のフルオロアルキル基、炭素数1~10のアラルキル基または炭素数1~8のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基があげられる。

【0022】式(IVa)で表わされるカルボン酸ビニルとしては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-tert-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニル、ヘキサフルオロプロピオン酸ビニル、トリクロロ酢酸ビニルなどがあげられ、式(IVb)で表わされるジカルボン酸のジエステルとしては、たとえばマレイン酸またはフマル酸のジメチル、ジエチル、ジプロピル、ジブチル、ジフェニル、ジベンジル、ジトリチル、ジトリフルオロメチル、ジトリフルオロエチル、ジヘキサフルオロプロピルなどがあげられる。

【0023】構造単位(4)の含有量は1~45%、好ましくは5~40%、特に好ましくは10~30%であり、1%未満のばあいには溶解性、相溶性などに劣るほかガラス転移温度が低くなり、45%を超えるばあいには耐候性に劣り、いずれも好ましくない。

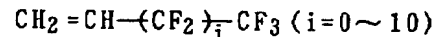
【0024】構造単位(4)は共重合体の相溶性、ガラス転移温度、顔料分散性、および該共重合体からえられる塗膜の光沢、耐汚染性、硬度、基材への密着性の改善に寄与する。

【0025】構造単位(1)~(4)に加えて、共重合可能な他の単量体由来する構造単位(5)を45%以下、好ましくは1~15%含有せしめ、前記含フッ素共重合体の特性を損なわずに該他の単量体が有する他の性質を付与せしめてもよい。他の単量体としては、たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ペンチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、2-アセトキシエチルビニ

ルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、メチルシクロヘキシルビニルエーテル、シクロオクチルビニルエーテルなどのシクロアルキルビニルエーテル類；ベンジルビニルエーテル、フェネチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、2-フェノキシエチルビニルエーテル、安息香酸2-ビニロキシエチルなどの芳香族基を含有するビニルエーテル類；2,2,2-トリフルオロエチルビニルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルビニルエーテル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルビニルエーテル、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロベンチルビニルエーテル、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロニルビニルエーテル、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテルなどのフルオロアルキルビニルエーテル類；

【0026】

【化6】



【0027】などのフルオロアルキルエチレンなどが代表的なものとしてあげられる。

【0028】そのほか、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸の炭素数1~18のアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸の炭素数2~18のアルコキシアルキルエステル類；ビニル芳香族化合物、たとえば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレンなども共重合することができる。

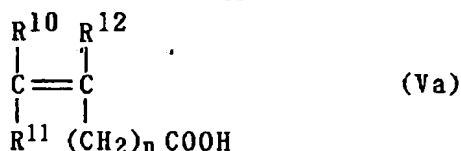
【0029】本発明において、構造単位(1)がテトラフルオロエチレンに基づく構造単位(1a)のばあい、前記構造単位(1)~(5)に加えて、カルボキシル基を有する単量体に基づく構造単位(6)を含有せしめてもよい。

【0030】構造単位(6)を与えるカルボキシル基を有する単量体としては、たとえば式(Va)：

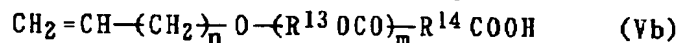
【0031】

【化7】

11



*



【0034】(式中、 R^{13} および R^{14} は同じかまたは異なり、いずれも飽和または不飽和の直鎖または環状アルキル基、 n は0または1、 m は0または1である)で表わされるカルボキシル基含有ビニル単量体があげられる。具体例としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、桂皮酸、3-アリルオキシプロピオン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、マレイン酸無水物、フマル酸、フマル酸モノエステル、フタル酸ビニル、ピロメリット酸ビニルなどがあげられる。

【0035】この構造単位(6)は、水への分散性、硬化反応性や顔料の該共重合体溶液への分散性を改善し、与える塗膜の光沢、硬度、基材への密着性などを改善する。

【0036】このばあい、構造単位(1a)/(2)/(3)/(4)/(5)/(6)のモル比は30~60/5~45/1~45/1~45/0~45/0.1~15(ただし、(1)+(2)が40~90%)であるのが好ましい。構造単位(6)が0.1%未満のばあいは前記の特性が低下し、15%を超えるばあいは貯蔵安定性に劣るばあいがある。

【0037】構造単位(1)~(6)はそれぞれ2種以上であってもよい。

【0038】これらの構造単位からなる本発明の含フッ素共重合体は、テトラヒドロフランを溶離液として用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定する数平均分子量が1000~500000、好ましくは3000~100000であり、示差走査熱量計(DSC)により求めるガラス転移温度は-40~90℃、好ましくは-10~70℃である。分子量が小さすぎると塗膜の硬度が不十分となり、大きすぎると溶液の粘度が大きくなり取扱いが困難となる。

【0039】共重合の方法は通常、乳化、懸濁または溶液重合法で行なわれる。重合温度は、いずれの重合方法でも通常0~150℃、好ましくは5~95℃である。重合圧は、いずれの重合方法でも通常1~100 kg/cm² Gである。

【0040】重合溶媒としては、乳化重合法では水、懸濁重合法では、たとえば水、tert-ブタノール、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタンまたはこれらの混合物などが用いられる。溶液重合法では、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；

12

*【0032】(式中、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} は同じかまたは異なり、いずれも水素原子、アルキル基、フェニル基、カルボキシル基またはエステル基であり、 n は0または1である)、または式(Vb)：

【0033】

【化8】

アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ヘキサン、シクロヘキサン、オクタンなどの炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、tert-ブタノール、iso-プロパノール、エチレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；ジメチルスルホキシドなど、またはこれらの混合物などがあげられる。

【0041】重合開始剤としては、たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類(さらに必要に応じて亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸ナトリウム、ナフテン酸コバルト、ジメチルアニリンなどの還元剤も併用できる)；酸化剤(たとえば過酸化アンモニウム、過酸化カリウムなど)と還元剤(たとえば亜硫酸ナトリウムなど)および遷移金属塩(たとえば硫酸鉄など)からなるレドックス開始剤類；アセチルパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイドなどのジアシルパーオキシサイド類；イソプロポキシカルボニルパーオキシサイド、tert-ブトキシカルボニルパーオキシサイドなどのジアルコキシカルボニルパーオキシサイド類；メチルエチルケトンパーオキシサイド、シクロヘキサノンパーオキシサイドなどのケトンパーオキシサイド類；過酸化水素、tert-ブチルハイドロパーオキシサイド、クメンハイドロパーオキシサイドなどのハイドロパーオキシサイド類；ジ-tert-ブチルパーオキシサイド、ジクミルパーオキシサイドなどのジアルキルパーオキシサイド類；tert-ブチルパーオキシアセート、tert-ブチルパーオキシビバレートなどのアルキルパーオキシエステル類；2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、4,4'-アゾビス(4-シアノペンテン酸)などのアゾ系化合物などが使用できる。

【0042】いずれの重合法においても重合中に単量体または重合体からフッ化水素または塩化水素などの酸性物質が脱離して、重合溶液が酸性になり、重合体がゲル化することがあるので、系内に炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、金属酸化物、ハイドロタルサイト類など

の無機塩類；ジエチルアミン、ジブチルアミン、トリエチルアミンなどの有機アミン類；塩基性陰イオン交換樹脂を添加して、脱離したフッ化水素や塩化水素などの酸性物質を中和してもよい。

【0043】本発明の含フッ素共重合体は前記のごとく、種々の特性に優れており、種々の態様で各種の用途に使用できる。たとえば、有機溶媒に溶解した溶液型塗料、水性溶媒に分散した水分散型組成物、非水分散型デイスパーション、粉体化した粉体型組成物、さらにこれらに硬化剤を配合した硬化用組成物などの態様で利用することができる。

【0044】本発明の共重合体は前記のごとく使用する溶媒の種類や条件の制限が大きく緩和される。本発明の共重合体に好適に使用できる有機溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸セロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；プロピレングリコールメチルエーテルなどのアルコール類；ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素類；これらの混合溶媒などがあげられる。共重合体濃度は5～95重量%、好ましくは10～70重量%である。

【0045】また、水分散型の組成物とするばあいは、水または水と親水性溶媒との混合溶媒に、要すれば乳化剤を用いて分散させ、濃度10～80重量%とするのが好ましい。親水性溶媒としては、たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどのアルコール類；メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、セロソルブアセテート、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、メチルセロソルブアセテート、酢酸カルビトールなどのエステル類などがあげられる。

【0046】乳化剤としては、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、アルキルリン酸エステル塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩、リン酸エステル塩、パーフルオロアルキル脂肪酸塩などのアニオン系界面活性剤；アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、エチレンオキシド-プロピレンオキシド-ブロック共重合体などのノニオン系界面活性剤などのほか、ポリビニルアル

コール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、エチレン-無水マレイン酸共重合体などの水溶性高分子化合物を保護コロイドとして使用できる。

【0047】さらに、作業性や加工性の点から、トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウムなどの分散剤（分散安定剤）；前記のノニオン系界面活性剤などの湿潤剤；前記の保護コロイド用の水溶性高分子化合物などの増粘剤；シリコーン油、鉱油などの消泡剤；ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルカルビトールフタレート、メチルセロソルブなどの可塑剤や造膜助剤；酸化チタンに代表される通常の着色剤；炭酸カルシウム、クレー、シリカなどの通常の充填剤；通常の防腐剤；防ばい剤；pH調整剤；さらにはアクリル、酢酸ビニル、塩化ビニルなどの単独または共重合体、アクリル-スチレン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体などを配合してもよい。

【0048】この水分散型組成物は、たとえば常温や加熱硬化型の塗料などの用途に適するものである。

【0049】粉体型組成物とするばあいは、共重合体を常法により、たとえば衝撃ハンマーミルなどを用いて平均粒径0.05～10 μ mの粉体とする。この粉体型組成物はたとえば熱硬化型粉体塗料などの用途に適するものである。

【0050】また、本発明の共重合体は他の樹脂とブレンドしてもよく、たとえばスチレンを含有していてもよい（メタ）アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキッド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ポリイソシアネート系樹脂、エポキシ系樹脂、塩化ビニル系樹脂（たとえば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体など）、ケトン樹脂、石油樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン類の塩素化物、シリカゲルやケイ酸などの無機系樹脂、前記本発明の含フッ素共重合体以外の各種フッ素樹脂（たとえばテトラフルオロエチレンやクロロトリフルオロエチレンの単独重合体またはこれらと他の単量体との共重合体など）などの1種または2種以上とブレンドできるが、これらのみに限定されるものではない。

【0051】これらの樹脂のうち、特に相溶性に優れたアクリル系重合体との混合系が好ましく、えられる塗膜に高光沢、高硬度、仕上り外観のよさを与える。

【0052】アクリル系重合体は従来より塗料用に使用されているものがあげられるが、特に(i)（メタ）アクリル酸の炭素数1～10のアルキルエステルの単独重合体または共重合体、および(ii)側鎖および/または主鎖末端に硬化性官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体が好ましく採用される。

【0053】前記(i)のアクリル系重合体としては、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどの単独および共重合体、あるいはこれらと共重合可能なエチレン性不飽和単量体との共重合体があげられる。共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、たとえば芳香族基を有する(メタ)アクリレート類、 α 位にフッ素原子または塩素原子を有する(メタ)アクリレート類、アルキル基がフッ素原子で置換されたフルオロアルキル(メタ)アクリレート類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレンなどの芳香族ビニル単量体、エチレン、プロピレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フマル酸ジエステル類、マレイン酸ジエステル類、(メタ)アクリロニトリルなどがあげられる。この種の市販アクリル共重合体として、たとえばヒタロイド1005、ヒタロイド1206、ヒタロイド2330-60、ヒタロイド4001、ヒタロイド1628Aなどの日立化成工業(株)製のもの；ダイヤナールLR-1065、ダイヤナールLR-90などの三菱レイヨン(株)製のもの；パラロイドB-44、パラロイドA-21、パラロイドB-82などのローム&ハース社製のもの；ELVACITE 2000などのデュボン社製のものなどがある。

【0054】前記(ii)のタイプのアクリル共重合体としては、硬化性官能基として水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基などを有する単量体と(メタ)アクリレートとの共重合体があげられる。具体例としては、たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、(メタ)アクリル酸、グリシジル(メタ)アクリレート、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノプロピル(メタ)アクリレートなどと前記(メタ)アクリレートの低級アルキルエステルの共重合体、または、これらと前記エチレン性不飽和単量体との共重合体があげられるが、これらのみに限定されるものではない。(ii)のアクリル共重合体の市販品としては、ヒタロイド3004、ヒタロイド3018、ヒタロイド3046Cなどの日立化成工業(株)製のもの；アクリデックA810-45、アクリデックA814、アクリデック47-540などの大日本インキ化学工業(株)製造のもの；ダイヤナールLR-620、ダイヤナールSS-1084、ダイヤナールSS-792などの三菱レイヨン(株)製のもの；オレスターQ166、オレスターQ185などの三井東圧化学(株)製のものなどがある。

【0055】アクリル系重合体の数平均分子量はGPCで測定して1000~200000、好ましくは5000~100000であり、大きくなると溶剤溶解性が低下する傾向にあり、小さくなると耐候性に問題がでる傾向にある。

【0056】本発明の共重合体とこれらのアクリル系重合体との混合物も前記の有機溶剤型組成物、水分散型組成物、粉体型組成物、非水分散型ディスパーションなど

の様態で使用できる。

【0057】本発明の共重合体は硬化剤を配合して硬化用組成物とすることができる。用いる硬化剤としては共重合体の硬化反応性基と反応して架橋する、たとえばイソシアネート類やアミノ樹脂類、酸無水物類、ポリシラン化合物、ポリエポキシ化合物、イソシアネート基含有シラン化合物などが通常用いられる。

【0058】前記イソシアネート類の具体例としては、たとえば2,4-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、 n -ペンタン-1,4-ジイソシアネート、これらの三量体、これらのアダクト体やビュレット体、これらの重合体で2個以上のイソシアネート基を有するもの、さらにブロック化されたイソシアネート類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】前記アミノ樹脂類の具体例としては、たとえば尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂のほか、メラミンをメチロール化したメチロール化メラミン樹脂、メチロール化メラミンをメタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール類でエーテル化したアルキルエーテル化メラミン樹脂などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0060】酸無水物類の具体例としては、たとえば無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水メリット酸などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0061】ポリシラン化合物としては、ケイ素原子に直接結合した加水分解性基およびSiOH基から選ばれる2個以上の基を有する化合物またはそれらの縮合物であり、たとえば特開平2-232250号公報、特開平2-232251号公報などに記載されているものが使用できる。具体例としてはジメチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジイソプロピルジプロポキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン、ジエチルジシラノール、ジヘキシルジシラノールメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ヘキシルトリアセトキシシラン、メチルトリシラノール、フェニルトリシラノール、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラアセトキシシラン、ジイソプロポキシジパレロキシシラン、テトラシラノールなどがあげられる。

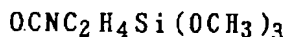
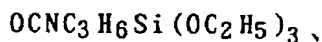
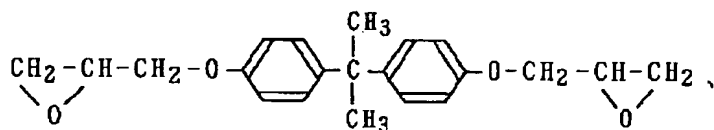
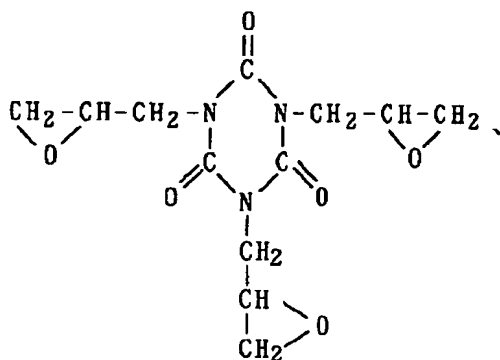
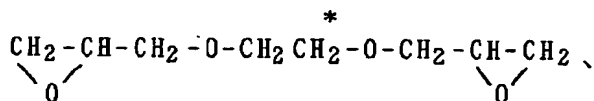
【0062】ポリエポキシ化合物やイソシアネート基含有シラン化合物としては、たとえば特開平2-232250号公報、特開平2-232251号公報などに記載されているものが

17

18

使用できる。好適な例としては、たとえば
【0063】

*【化9】



【0064】などがあげられる。

【0065】硬化剤の配合量は、前記含フッ素共重合体中の化学的硬化反応性基1当量に対して0.1～5当量、好ましくは0.5～1.5当量である。本発明の組成物は通常0～200℃で数分間ないし10日間程度で硬化させることができる。

【0066】本発明の硬化用組成物には、さらに各種の添加剤を配合することができる。添加剤としては、硬化促進剤、顔料、顔料分散剤、レベリング剤、消泡剤、ゲル化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などがあげられる。

【0067】硬化促進剤としては、たとえば有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸またはその酸無水物、有機チタネート化合物、アミン系化合物、オクチル酸鉛などがあげられる。

【0068】前記有機スズ化合物の具体例としては、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレレート、ジ

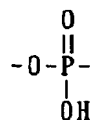
オクチルスズマレレート、ジブチルスズジアセテート、

ジブチルスズメトキシドなどがあげられる。

【0069】また前記酸性リン酸エステルとは、

【0070】

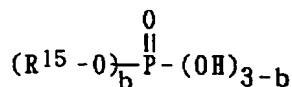
【化10】



【0071】部分を含むリン酸エステルのことであり、たとえば

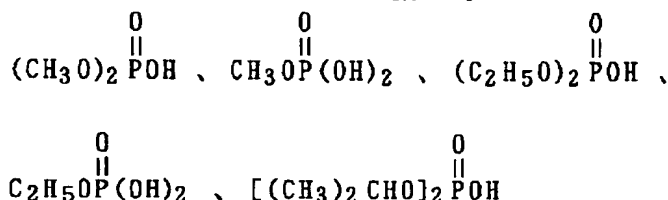
【0072】

【化11】



【0073】(式中、bは1または2、 R^{15} は有機残基

を示す)で示される有機酸性リン酸エステルなどがあげられる。具体的には



【0075】などがあげられる。

【0076】前記有機チタネート化合物としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネートなどのチタン酸エステルがあげられる。

【0077】さらに前記アミン系化合物の具体例としては、たとえばブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7(DBU)などのアミン系化合物、さらにはそれらのカルボン酸などの塩、過剰のポリアミンと多塩基酸よりえられる低分子量ポリアミド樹脂、過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物などがあげられる。

【0078】硬化促進剤は1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0079】硬化促進剤の配合割合は共重合体100重量部に対して $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ 重量部程度が好ましく、 $5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ 重量部程度がさらに好ましい。

【0080】顔料の具体例としては、たとえば酸化チタン、炭酸カルシウムもしくはカーボンブラックなどの無機顔料；フタロシアニン系、キナクリドン系もしくはアゾ系などの有機顔料などがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。顔料の添加量は通常共重合体に対して約200重量%までである。

【0081】本発明の硬化用組成物は、前記有機溶剤型組成物、水分散型組成物、粉体型組成物、非水分散型ディスパーションなどの態様に調製できる。

【0082】本発明の組成物は、溶剤溶解性に優れ、形成された塗膜は高度の耐候性を有し、耐汚染性や耐薬品性、光学的性質、機械的性質、基材への密着性、耐熱黄変性などに優れたものであり、通常の硬化用組成物と同じく建材、内装材などの屋内用あるいは建材、自動車、航空機、船舶、電車などの屋外用の塗料として金属、コンクリート、プラスチックなどに直接、あるいはウォッ

*【0074】

*【化12】

10 シュブライマー、錆止め塗料、エポキシ塗料、アクリル樹脂塗料、ポリエステル樹脂塗料などの下塗り塗料の上に重ねて塗装することができる。さらにシーリング剤やフィルム形成剤としても使用できる。

【0083】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0084】実施例1(共重合体の製造)

1000mlのステンレス製オートクレーブに酢酸ブチル250g、ビバリン酸ビニル(VPI)36.4g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)32.5g、イソプロポキシカルボニルパーオキサイド4.0gを仕込み、0℃に氷冷したのち減圧下に脱気した。このものにイソブチレン(IB)47.0gとクロロトリフルオロエチレン(CTFE)165.4gを仕込み、攪拌下に40℃に加熱し、25時間反応させ、反応器内圧が4.5kg/cm² Gから2.4kg/cm² Gへ下がった時点で反応を停止した(重合収率70.3重量%)。えられた硬化性含フッ素共重合体を¹⁹F-NMR、¹H-NMRおよび元素分析法で分析したところ、CTFE 44モル%、IB 34モル%、VPI 15モル%およびHBVE 7モル%とからなる共重合体であり、GPCで測定した数平均分子量(Mn)は 3.5×10^4 、DSCで測定したガラス転移点(Tg)は25.4℃であった。

【0085】また、共重合体の溶解性、相溶性および耐熱黄変性、共重合体皮膜の透明性をつぎの方法で調べた。結果を表1に示す。

【0086】[溶解性試験] 共重合体の小片と酢酸ブチルを混合し、よく攪拌する(要すれば加熱する)。室温で放置したのち目視により溶解状態を観察する。

【0087】A:完全に溶解

B:一部溶解

C:不溶

40 [相溶性] 共重合体を固形分33重量%となるように酢酸ブチルに溶解し、これにタケネートD140N(武田薬品工業(株)製のイソシアネート系硬化剤)を水酸基/NC(モル比)が1.1になるように加える。この組成物をポリエチレンテレフタレート製のフィルム上に塗布して室温で放置し、溶媒が蒸発したのちの塗膜の状態を目視で観察する。

【0088】A:透明(相溶性良好)

B:少し白濁

C:不透明(相溶性不良)

50 [耐熱黄変性] 共重合の酢酸ブチル溶液(固形分濃度30

重量%)を減圧下に140℃で3時間加熱したのちの着色度(黄変)を目視により観察する。

【0089】A:無色透明

B:やや着色

C:著しく黄変

【透明性】共重合体の酢酸ブチル溶液(固形分濃度30重量%)をポリエチレンテレフタレート製のフィルム上に塗布して室温で放置し、溶媒が蒸発したのちの塗膜の透明性を目視で観察する。

【0090】A:透明

B:少し濁りあり

C:不透明

【対水接触角】協和科学(株)製の対水接触角測定器CA-A型で測定する。

【0091】また表1および表2に示す単量体を用いて同様に共重合体を製造し、それらの性質を調べた。結果を表1および表2に示す。

*

$$\text{保持率(\%)} = \frac{\text{試験後の接触角}}{\text{試験前の接触角}} \times 100$$

【0096】【耐汚染性】赤色のフェルトペン(サクラペンタッチ(商品名))により10mm×10mmの面積を塗りつぶし、24時間後にこれをエタノールで拭きとり、インクの残存状態を目視で観察する。評価はつぎの段階で行なった。

【0097】A:完全に除去された。

B:わずかに残った。

C:やや残った。

D:著しく残った。

【0098】【密着性】JIS K 5400に準じて基盤目試験を行なった。

【0099】【耐複合汚染性】腐葉土/セメント/カオリン/シリカゲル/カーボンブラック/酸化鉄/流動パラフィンが重量比で38/17/17/17/1.75/0.5/8.75の複合汚染剤を塗膜に塗布したのち、アイススーパーUVテスター(岩崎電気(株)製の耐候試験機)で1サイクルをLight/Dew=11時間/11時間とし、ブラックパネル温度63℃として促進耐候性試験を行なう。2サイクル後、ブラシで塗膜表面を水洗し、対水接触角保持率(%)を測定する。

【0100】なお、表1および表2中の単量体符号はつぎのものである。

【0101】CTFE:クロロトリフルオロエチレン

TFE:テトラフルオロエチレン

*【0092】実施例2(組成物の調製)

実施例1でえられた共重合体10gを酢酸ブチル20gに溶解し、硬化剤として武田薬品工業(株)製のタケネートD140N(NCO含量10.6重量%)3.1g(NCO/OH=1)を加えて硬化用組成物を調製した。

【0093】この組成物をアルミニウム板(JIS H 4000 A-1050P AM-712)上にスプレーコート法で塗布し、室温で10日間放置して硬化皮膜を形成させ、以下の塗膜性能試験を行なった。結果を表1および表2に示す。

10 【0094】【耐候性】スガ試験機(株)製のサンシャインウェザオメーター・デューサイクル(Light/Dew=60分間/60分間を1サイクルとする)にて促進耐候性試験を500時間行なったのち、対水接触角保持率(%)をみる。

【0095】

【表1】

HEP:ヘキサフルオロブチレン

IB:イソブチレン

MP:2-メチル-1-ペンテン

E:エチレン

VCl:塩化ビニル

HEAE:2-ヒドロキシエチルアリルエーテル

HBVE:4-ヒドロキシブチルビニルエーテル

VAc:酢酸ビニル

VPi:ビバリン酸ビニル

VV-9:バーサチック酸ビニル(VeoVa-9、シェル化学社製)

VBz:安息香酸ビニル

DEM:マレイン酸ジエチル

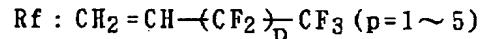
DBM:マレイン酸ジブチル

DEF:フマル酸ジエチル

DBF:フマル酸ジブチル

【0102】

【化13】



40

【0103】EVE:エチルビニルエーテル

CHVE:シクロヘキシルビニルエーテル

【0104】

【表1】

表 1

			実 験 例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
共 重 合 体 組 成 (モ ル %)	構造単位 (1)	CTFE	44	46	-	44	-	40	-	39
		TFE	-	-	45	-	45	-	40	-
		HFP	-	-	-	-	-	-	-	-
	構造単位 (2)	IB	34	35	33	35	30	42	37	44
		MP	-	-	-	-	-	-	-	-
	構造単位 (3)	HEAE	-	6	-	-	-	-	-	-
		HBVE	7	-	8	7	9	7	8	8
	構造単位 (4)	VAc	-	13	-	-	-	-	-	-
		VPI	15	-	14	-	-	-	-	-
		VV-9	-	-	-	14	-	-	10	-
		VBz	-	-	-	-	16	-	-	-
		DEM	-	-	-	-	-	11	-	-
		DBM	-	-	-	-	-	-	5	-
		DEF	-	-	-	-	-	-	-	9
		DBF	-	-	-	-	-	-	-	-
	他の構造 単位 (5)	Rf	-	-	-	-	-	-	-	-
		E	-	-	-	-	-	-	-	-
		VCl	-	-	-	-	-	-	-	-
		EVE	-	-	-	-	-	-	-	-
		CHVE	-	-	-	-	-	-	-	-
共 重 合 体 物 性	Mn ($\times 10^4$)		3.5	3.4	4.1	2.5	3.3	3.6	4.0	3.2
	Tg (°C)		25.4	20.4	25.1	24.3	30.5	31.5	27.5	30.1
	溶 解 性		A	A	A	A	A	A	A	A
	相 溶 性		A	A	A	A	A	A	A	A
	耐 熱 黄 変 性		A	A	A	A	A	A	A	A
	透 明 性		A	A	A	A	A	A	A	A
塗 膜 物 性	耐 候 性 (%)		93	95	94	98	96	93	95	95
	耐 汚 染 性		A	A	A	A	A	A	A	A
	密 着 性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	耐複合汚染性 (%)		92	90	89	90	94	90	84	88
	対水接触角		95	93	96	94	95	96	95	97

【0105】

【表2】

表 2

			実 験 例								
			9	10	11	12	13	14	15	16	17
共 重 合 体 組 成 (モ ル %)	構造単位 (1)	CTFE	40	-	-	-	30	50	-	45	-
		TFE	-	-	44	45	-	-	48	-	48
		HFP	-	43	-	-	-	-	-	-	-
	構造単位 (2)	IB	42	32	-	27	17	-	-	-	43
		MP	-	-	32	-	-	-	-	-	-
	構造単位 (3)	HEAE	7	-	-	-	-	-	-	-	-
		HBVE	-	9	10	10	14	10	7	10	5
	構造単位 (4)	VAc	-	-	-	-	-	-	8	-	-
		VPi	-	-	14	8	-	-	-	12	4
		VV-9	-	-	-	-	39	-	-	-	-
		VBz	-	16	-	9	-	-	-	-	-
		DEM	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		DBM	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		DEF	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		DBF	11	-	-	-	-	-	-	-	-
	他の構造 単位 (5)	Rf	-	-	-	1	-	-	-	-	-
		E	-	-	-	-	-	-	37	-	-
		VCl	-	-	-	-	-	-	-	33	-
		EVE	-	-	-	-	-	25	-	-	-
		CHVE	-	-	-	-	-	15	-	-	-
共 重 合 体 物 性	Mn ($\times 10^4$)		2.7	1.8	2.7	2.0	3.3	2.6	-	2.5	-
	Tg (°C)		34.3	23.0	20.1	23.4	34.8	20.0	-	28.4	-
	溶 解 性		A	A	A	A	A	A	C	A	C
	相 溶 性		A	A	A	A	A	A	-	A	-
	耐熱黄変性		A	A	A	A	B	B	-	C	-
	透 明 性		A	A	A	A	A	A	-	-	-
塗 膜 物 性	耐 候 性 (%)		94	98	93	98	71	45	-	37	-
	耐 汚 染 性		A	A	A	A	B	B	-	C	-
	密 着 性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	-	100/100	-
	耐複合汚染性 (%)		89	95	90	99	75	54	-	48	-
	対水接触角		93	94	94	105	85	87	-	82	-

【0106】実施例3

表3に示す単量体を用い実施例1と同様にして含フッ素共重合体をえた。えられた共重合体の数平均分子量、ガラス転移温度、耐熱黄変性、およびアクリル系重合体との相溶性を調べた。結果を表3に示す。

【0107】なお、アクリル系重合体との相溶性については、つぎの要領で調べた。

【0108】共重合体とアクリル系重合体とを等重量比で混合し、固形分30重量%の溶液とする。この溶液をポリエチレンテレフタレート製のフィルム上に塗布して室

温で放置し、溶媒が蒸発したのち、塗膜の状態を目視で観察する。

【0109】A：透明（相溶性良好）

B：少し白濁

C：不透明（相溶性不良）

えられた共重合体8gとアクリル系重合体（三菱レーヨン（株）製のダイナールLR-620またはダイナールSS-792）2gとの混合物を共重合体として用いたほかは実施例2と同様にして硬化用組成物を調製し、実施例2と同様にして硬化塗膜を形成させた。

【0110】えられた塗膜の耐候性、耐汚染性、耐複合汚染性およびアクリル樹脂への密着性を調べた。結果を表3に示す。表3中、VtBzはパラ-tert-ブチル安息香酸ビニルを表わす。

*【0111】なお、アクリル樹脂への密着性は市販のアクリル板に塗膜を形成させ、基盤目試験で調べた。

【0112】

【表3】

表 3

			実 験 例								
			18	19	20	21	22	23	24	25	26
共 重 合 体 組 成 (モ ル %)	構造単位 (1)	CTFE	45	44	45				44	45	43
		TFE				44	42	43			
	(2)	IB	22	29	25	27	30	26	30	25	
		MP									26
	(3)	HBVE	14	10	15	9	8	14	11	14	
		HEAE									13
	(4)	VAc	19	-	-	-	-	-	-	-	-
		VPi	-	17	-	10	-	10	-	15	18
		VV-9	-	-	15	-	-	-	-	-	-
		VBz	-	-	-	10	-	-	10	-	-
		VtBz	-	-	-	-	20	-	-	-	-
		DEM	-	-	-	-	-	7	-	-	-
		DEF	-	-	-	-	-	-	5	-	-
	(5)	Rf	-	-	-	-	-	-	-	1	-
アクリル系重合体			LR-620	LR-620	LR-620	SS-792	SS-792	SS-792	LR-620	LR-620	LR-620
共 重 合 体 物 性	Mn ($\times 10^4$)		2.1	2.5	1.5	1.4	2.8	2.1	2.5	2.4	2.6
	Tg (°C)		20.0	24.3	15.4	26.2	24.4	27.1	26.8	22.1	21.4
	アクリル相溶性		A	A	A	A	A	A	A	A	A
	耐熱黄変性		A	A	A	A	A	A	A	A	A
塗 膜 物 性	耐 候 性 (%)		91	92	94	90	92	93	94	93	94
	耐 汚 染 性		A	A	A	A	A	A	A	A	◎
	耐複合汚染性 (%)		90	89	92	89	91	90	90	91	92
	アクリルへの密着性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100

【0113】実施例4（共重合体の製造）
1000mlのステンレス製オートクレーブに酢酸ブチル250g、ピバリン酸ビニル(VPi) 36.4g、ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)32.5g、ビニル酢酸(VA)1.3gおよび2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)6.0gを仕込み、0℃に氷冷したのち減圧下に脱気した。このものにイソブチレン(IB)38.3gとテトラフルオロエチレン(TFE)142.0gを仕込み、攪拌下に50℃に加熱し、10.0時間反応させ、反応器内圧が17.5kg/cm² Gから9.5kg/cm² Gへ下がった時点で反応を停止した（重合収率60.4重量%）。えられた含フッ素共重合体を¹⁹F-NMR、¹H-NMRおよび元素分析法で分析したところ、TFE

44モル%、IB 34モル%、VPi 15モル%、HBVE 9モル%およびVA 1モル%とからなる共重合体であり、GPCで測定した数平均分子量(Mn)は3.4 $\times 10^4$ 、DSCで測定したガラス転移点(Tg)は24.5℃であった。

【0114】また、共重合体の溶解性、相溶性および耐熱黄変性、共重合体皮膜の透明性を実施例1と同様に調べ、顔料分散性をつぎの方法で調べた。結果を表4に示す。

【0115】【顔料分散性】共重合体20g、フタロシアニンブルー5g、酢酸ブチル75g、ガラスビーズ100gを225mlのガラス製マヨネーズビンに入れ、ペイントシェーカーで3時間振とうしてペースト状とし、これをアブ

リケータでガラス板上に塗布し、目視により顔料の分散性を判定した。

【0116】A：ツヤがあって深味のある青色

B：ツヤがややなく、少し白っぽく見える青色

C：ツヤがなく、白っぽく見える青色

表4および表5に示す単量体を用いて同様に共重合体を製造し、それらの性質を調べた。結果を表4および表5に示す。

【0117】実施例5（組成物の調製）

実施例4でえられた共重合体10gを酢酸ブチル20gに溶解し、硬化剤としてタケネートD140N 3.9gを加えて硬化用組成物を調製した。

【0118】この組成物をアルミニウム板（JIS H 4000

A-1050P AM-712)上にスプレーコート法で塗布し、室温で10日間放置して硬化皮膜を形成させ、耐候性、耐汚染性、密着性および耐複合汚染性について実施例2と同様にして調べた。結果を表4および表5に示す。

【0119】なお、表4および表5中の単量体符号（表1、表3にはないもの）はつぎのものである。

【0120】VV-10：パーサチック酸ビニル（VeoVa-10、シェル化学社製）

VA：ビニル酢酸

CA：クロトン酸

【0121】

【表4】

表 4

			実 験 例							
			27	28	29	30	31	32	33	34
共 重 合 体 組 成 (モ ル %)	構造単位 (1)	TFE	44	43	42	41	45	43	41	41
		CTFE	-	-	-	-	-	-	-	-
	構造単位 (2)	IB	31	34	32	34	29	26	28	35
		MP	-	-	-	-	-	-	-	-
	構造単位 (3)	HBVE	9	-	10	9	10	10	20	10
		HEAE	-	9	-	-	-	-	-	-
	構造単位 (4)	VAc	-	13	-	-	-	-	-	-
		VPi	15	-	10	-	-	-	-	-
		VV-9	-	-	-	15	5	-	-	-
		VV-10	-	-	-	-	-	10	-	-
		VBz	-	-	5	-	10	-	-	-
		VtRz	-	-	-	-	-	10	10	-
		DEM	-	-	-	-	-	-	-	13
		DEF	-	-	-	-	-	-	-	-
	構造単位 (5)	E	-	-	-	-	-	-	-	-
		VCi	-	-	-	-	-	-	-	-
		EVE	-	-	-	-	-	-	-	-
		CHVE	-	-	-	-	-	-	-	-
	構造単位 (6)	VA	1	1	-	-	-	-	-	-
		CA	-	-	1	1	1	1	1	1
共 重 合 体 物 性	Mn ($\times 10^4$)		3.4	3.3	3.8	2.1	2.2	2.3	2.5	3.5
	T _g (°C)		24.5	21.0	25.3	20.1	21.3	23.4	10.1	30.4
	溶 解 性		A	A	A	A	A	A	A	A
	相 溶 性		A	A	A	A	A	A	A	A
	耐 熱 黄 変 性		A	A	A	A	A	A	A	A
	透 明 性		A	A	A	A	A	A	A	A
塗 膜 物 性	顔 料 分 散 性		A	A	A	A	A	A	A	A
	耐 候 性 (%)		94	96	94	98	95	95	94	96
	耐 汚 染 性		A	A	A	A	A	A	A	A
	密 着 性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
塗 膜 物 性	耐 複 合 汚 染 性 (%)		91	93	93	92	93	91	95	90

【0122】

【表5】

33
表 5

			実 験 例		
			35	36	37
共 重 合 体 組 成 （ モ ル ％ ）	構造単位 (1)	TFE CTFE	39 —	44 —	— 40
	構造単位 (2)	IB MP	40 —	— 31	— —
	構造単位 (3)	HBVE HEAE	10 —	10 —	— —
	構造単位 (4)	VAc	—	—	41
		VPI	—	14	—
		VV-9	—	—	—
		VV-10	—	—	—
		VBz	—	—	—
		VtBz	—	—	—
		DEM	—	—	—
		DEF	10	—	—
	構造単位 (5)	E	—	—	18
		VCl	—	—	—
		EVE	—	—	—
		CHVE	—	—	—
	構造単位 (6)	VA CA	— 1	1 —	— 1
共 重 合 体 物 性	Mn ($\times 10^4$)		3.2	2.1	—
	Tg (°C)		31.7	18.7	—
	溶 解 性		A	A	A
	相 溶 性		A	A	A
	耐 熱 黄 変 性		A	A	C
	透 明 性		A	A	A
塗 膜 物 性	顔 料 分 散 性		A	A	A
	耐 候 性 (%)		98	94	75
	耐 汚 染 性		A	A	B
	密 着 性		100/100	100/100	100/100
	耐 複 合 汚 染 性 (%)		89	95	47

【0123】実施例6

表6に示す単量体を用い実施例4と同様にして含フッ素共重合体をえた。えられた共重合体の数平均分子量、アクリル相溶性、顔料分散性および耐熱黄変性を実施例2、3と同様にして調べた。結果を表6に示す。

【0124】えられた共重合体10g（実験例45と46では

(18)

特開平4-279612

34

共重合体8gとアクリル系重合体（ダイナールSS-108 4）2gとの混合物）をキシレン10gに溶解し、これにメラミン（サイメル303、三井サイアミド（株）製）2g、紫外線吸収剤0.06gおよびリン酸エステル触媒0.06gを加えて硬化用組成物を調製した。これをアクリルウレタン（白）処理したSPCC-SDダル鋼板にスプレー塗装し、140℃で30分間焼きつけて硬化塗膜を形成させた。

【0125】えられた塗膜の対水接触角、耐候性、耐汚染性、耐複合汚染性を前記と同様にして調べ、耐スリ傷性および鉛筆硬度をつぎの方法で調べた。結果を表6に示す。

【0126】【耐スリ傷性】被験塗板をポリエチレン製の容器に入れ、水とミガキ粉を加え密栓する。これをペイントシェーカーにより30分間振とうし、塗板を取り出して水洗する。試験の前後で光沢（20°-20°）を測定し、光沢保持率（％）を求める。

【0127】【鉛筆硬度】JIS K 5400に準じて行なう。

【0128】参考例1

1000mlのステンレス製オートクレーブに酢酸ブチル250g、エチルビニルエーテル(EVE)16.9g、シクロヘキシルビニルエーテル(CHVE)44.4g、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル(HBVE)54.5g、イソプロポキシカルボニルパーオキサイド10.0gを仕込み、0℃に氷冷したのち減圧下に脱気した。このものにクロロトリフルオロエチレン(CTFE)150gを仕込み、攪拌下に40℃に加熱し、5.5時間反応させ、反応器内圧が3.1kg/cm²Gから1.7kg/cm²Gへ下がった時点で反応を停止した（重合収率51重量％）。えられた含フッ素共重合体の組成はCTFE 53モル％、HBVE 18モル％、EVE 13モル％およびCHVE 16モル％であった。

【0129】この共重合体に無水コハク酸を1モル％反応させて修飾した。この共重合体の性質を表6の実験例47に示す。

【0130】えられた共重合体を用いて実施例6と同様にして硬化用組成物を調製し、実施例6と同様にして硬化塗膜を形成し、その塗膜物性を調べた。結果を表6の実験例47に示す。

【0131】参考例2

参考例1と同様にして、CTFE 53モル％、HBVE 20モル％、EVE 12モル％およびCHVE 15モル％の含フッ素共重合体を製造し、これに無水コハク酸を1モル％反応させてえられた修飾含フッ素共重合体につき、その性質および塗膜の物性を調べた。結果を表6の実験例48に示す。

【0132】

【表6】

表 6

			実 験 例											47	48
			38	39	40	41	42	43	44	45	46				
共 重 合 体 組 成 (モ ル %)	構造単位 (1)	TFE	44	43	45	44	43	44	44	43	44	参 考 例 1	参 考 例 2		
	構造単位 (2)	IB	19	26	24	21	26	25	25	26	25				
	構造単位 (3)	HBVE HEAE	21 —	15 —	— 15	20 —	15 —	15 —	13 —	15 —	15 —				
	構造単位 (4)	VAc	15	—	—	—	—	—	—	—	—				
		VPI	—	10	—	—	—	—	11	10	—				
		VV-9	—	—	15	—	—	10	—	—	10				
		VV-10	—	—	—	5	—	—	—	—	—				
		VBz	—	5	—	—	—	—	5	5	—				
VtBz	—	—	—	9	15	5	—	—	5						
構造単位 (5)	Rf	—	—	—	—	—	—	1	—	—					
構造単位 (6)	VA CA	1 —	— 1	1 —	— 1	1 —	— 1	— 1	— 1	— 1					
共 重 合 体 物 性	Mn (×10 ⁴)		0.61	0.60	0.63	0.60	0.58	0.60	0.59	0.57	0.61	0.90	0.60		
	アクリル相溶性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
	顔料分散性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B		
	耐熱黄変性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B		
アクリル系重合体の配合			無	無	無	無	無	無	無	有	有	無	無		
塗 膜 物 性	対水接触角		91	92	90	89	91	91	105	90	92	85	83		
	耐 候 性 (%)		95	98	97	98	96	97	98	98	95	58	53		
	耐 汚 染 性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B		
	耐複合汚染性 (%)		92	93	92	91	90	92	93	93	92	46	50		
	耐スリ傷性 (%)		85	88	90	86	91	87	90	92	87	44	60		
	鉛 筆 硬 度		H	H	H	H	H	H	H	2H	2H	H	H		

【0133】実施例7 (水分散型組成物)

実験例27でえた含フッ素共重合体(TFE 41 モル%、IB 31 モル%、HBVE 9 モル%、VPI 15モル%、VA 1モル%)の酢酸エチル溶液(固形分50重量%) 20重量部とイオン交換水90重量部およびポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル0.25重量部、ポリエチレングリコール 0.25重量部を混合し、60℃で3分間超音波照射した。これにシリコーン系消泡剤を10ppm 加え、30℃で減圧下に酢酸エチルを留去して水分散型組成物をえた。これは乳化状態の分散液であり、室温で少なくとも1ヶ月間安定に保存できた。

【0134】実施例8 (粉体型組成物)

実験例38でえた含フッ素共重合体(TFE 44 モル%、IB 19 モル%、HBVE 21 モル%、VAc 15モル%、VA 1モル%) 60重量部とアクリル系重合体(三菱レーヨン(株)製のダイナールSS-1084)40重量部の混合物を衝撃式ハ

ンマーミルで粉碎した。これとブロック化イソシアネート(Buehls社製のアダクトB-1530)40.0 重量部とレベリング剤(モンサント社製のモダクロー) 1.4 重量部をフラストロコニカル攪拌ミキサーにより混合し、80℃でスクリュウ押し機で混練し、押出物を冷却して衝撃式ハンマーミルで粉碎した。これを200 メッシュの金網で濾過し、粉体型組成物をえた。

【0135】

【発明の効果】本発明の含フッ素共重合体は、溶剤溶解性、硬化剤や添加剤、他の重合体などとの相溶性、顔料分散性、硬化反応性、水への分散性、保存安定性、塗膜形成能、塗装性などに優れ、該共重合体が与える塗膜は高度の耐候性を有し、かつ耐汚染性、耐熱黄変性、耐脱塩素性、光学的性質、基材との密着性、機械的性質、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤(ガソリン)性、耐水性、仕上がり外観などの塗膜性能に優れている。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 216/14	M K Z	6904-4 J		
218/02	M L I I	6904-4 J		
220/18	M M A	7242-4 J		
222/10	M M H	7242-4 J		
224/00	M N K	7242-4 J		
230/08	M N U	7242-4 J		
C 0 8 G 18/62	N E N	7602-4 J		
C 0 8 L 27/12	K J J	9166-4 J		
	L G E	9166-4 J		
31/02	L H H	6904-4 J		

(72)発明者 斎藤 秀哉
 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
 工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 千田 彰
 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
 工業株式会社淀川製作所内